

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-131365

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

H01J 11/02

(21)Application number : 2001-324497

(71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD

(22)Date of filing : 23.10.2001

(72)Inventor : ICHIKAWA HIBIKI

**(54) PHOTOCURABLE COMPOSITION AND PLASMA DISPLAY PANEL HAVING ELECTRODE FORMED BY USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocurable composition having excellent long-term storage stability and satisfying the requirements for sufficient conductivity and black color after calcining without losing excellent adhesion property with the substrate, resolution and calcination property in each step of drying, exposure, development and calcination and to provide a plasma display panel (PDP) having a black layer (lower layer) electrode circuit in the electrode having a black and white double-layer structure by using the above composition.

**SOLUTION:** A first basic embodiment of the photocurable composition contains (A) black inorganic fine particles of ruthenium oxide, ruthenium compound, copper - chromium black double oxide, copper - iron black double oxide or cobalt oxide coated with an inorganic binder, (B) an organic binder, (C) a photopolymerizable monomer and (D) a photopolymerizable initiator. The photocurable composition is applied on the transparent electrode of a front glass substrate, exposed according to a specified pattern, developed and calcined to form the black layer (lower layer) electrode circuit of the electrode having a black and white double-layer structure of the PDP.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 17.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3538408

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-131365  
(P2003-131365A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51)IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1 5 C 0 4 0
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-324497(P2001-324497)

(22)出願日 平成13年10月23日(2001. 10. 23)

(71)出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72)発明者 市川 馨

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA11 AA14 AA19

AB14 AB17 AC01 AD01 BC13

BC42 CA00 CB08 CB43 CC08

CC09 CC12 FA17

5C040 FA01 GB03 GC05 GC18 JA02

JA15 KA16 KB17 MA04 MA23

(54)【発明の名称】 光硬化性組成物及びそれを用いて電極形成したプラズマディスプレイパネル

(57)【要約】

【課題】 長期の保存安定性に優れ、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性を損なうことなく、焼成後において十分な導電性と黒さを同時に満足し得る、光硬化性組成物及びそれを用いて白黒二層構造の電極における黒層（下層）電極回路を形成したプラズマディスプレイパネルを提供すること。

【解決手段】 本発明の光硬化性組成物の基本的な第一の態様は、(A) 無機バインダーで被覆されたルテニウム酸化物、ルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物、銅-鉄系黒色複合酸化物、コバルト系酸化物などの黒色無機微粒子、(B) 有機バインダー、(C) 光重合性モノマー、及び (D) 光重合開始剤を含有している。このような光硬化性組成物を前面ガラス基板の透明電極上に塗布し、所定のパターン通りに露光し、現像、焼成することにより、PDPの白黒二層構造の電極における黒層（下層）電極回路が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 無機バインダーで被覆された黒色無機微粒子、(B) 有機バインダー、(C) 光重合性モノマー、及び(D) 光重合開始剤を含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項2】 さらに、(E) 導電性粉末を含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 さらに、(F) シリカ粉末を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 無機バインダーで被覆された黒色無機微粒子(A)が、黒色無機微粒子と無機バインダーとの溶解物を粉砕したものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 無機バインダーで被覆した黒色無機微粒子(A)における黒色無機微粒子/無機バインダーの配合比率が黒色無機微粒子100質量部に対して無機バインダー30~400質量部であることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 前記黒色無機微粒子が、ルテニウム酸化物、ルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物、銅-鉄系黒色複合酸化物及びコバルト系酸化物のいずれか少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】 前記黒色無機微粒子の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ より小さいことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 無機バインダーで被覆した黒色無機微粒子(A)の配合量が、有機バインダー(B)100質量部当たり0.1~300質量部であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】 前記無機バインダーは、軟化点400~600℃のガラス粉末であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】 フィルム状に成形されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 前記請求項1乃至10のいずれか一項に記載の光硬化性組成物の焼成物から白黒二層構造の電極回路における黒層が形成されてなるプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル(以下、PDPと略称する)の前面基板に精細な電極回路を形成するのに有用なアルカリ現像型かつ光硬化型の組成物及びそれを用いて電極、特に白黒二層構造のバス電極における黒層(下層)を形成したPDPに関するものである。

【0002】

【従来の技術】PDPはプラズマ放電による発光を利用

して映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造、駆動方法によってDC型とAC型に分類される。PDPによるカラー表示の原理は、リブ(隔壁)によって離間された前面ガラス基板と背面ガラス基板に形成された対向する両電極間のセル空間(放電空間)内でプラズマ放電を生じさせ、各セル空間内に封入されているHe、Xe等のガスの放電により発生する紫外線が背面ガラス基板内面に形成された蛍光体を励起し、3原色の可視光を発生させるものである。各セル空間は、DC型PDPにおいては格子状のリブにより区画され、一方、AC型PDPにおいては基板面に平行に列設されたリブにより区画されるが、いずれにおいてもセル空間の区画は、リブによりなされている。以下、添付図面を参照しながら簡単に説明する。

【0003】図1は、フルカラー表示の3電極構造の面放電方式PDPの構造例を部分的に示している。前面ガラス基板1の下面には、放電のための透明電極3a又は3bと該透明電極のライン抵抗を下げるためのバス電極4a又は4bとから成る一対の表示電極2a、2bが所定のピッチで多数列設されている。これらの表示電極2a、2bの上には、電荷を蓄積するための透明誘電体層5(低融点ガラス)が印刷、焼成によって形成され、その上に保護層(MgO)6が蒸着されている。保護層6は、表示電極の保護、放電状態の維持等の役割を有している。一方、背面ガラス基板11の上には、放電空間を区画するストライプ状のリブ(隔壁)12と各放電空間内に配されたアドレス電極(データ電極)13が所定のピッチで多数列設されている。また、各放電空間の内面には、赤(14a)、青(14b)、緑(14c)の3色の蛍光体膜が規則的に配されている。フルカラー表示においては、前記のように赤、青、緑の3原色の蛍光体膜14a、14b、14cで1つの画素が構成される。さらに、放電空間を形成する一対の表示電極2a、2bの両側部には、画像のコントラストをさらに高めるために、同様にストライプ状のブラックマトリックス10が形成されている。なお、上記構造のPDPでは、一対の表示電極2aと2bの間に交流のパルス電圧を印加し、同一基板上の電極間で放電させるので、「面放電方式」と呼ばれている。また、上記構造のPDPでは、放電により発生した紫外線は背面基板11の蛍光体膜14a、14b、14cを励起し、発生した可視光を前面基板1の透明電極3a、3bを透過して見る構造となっている。

【0004】このような構造のPDPにおいて、前記バス電極4a、4bの形成では、従来、Cr-Cu-Crの3層を蒸着やスパッタリングにより成膜した後、フォトリソグラフィ法でパターニングする方法が行われてきた。しかし、工程数が多く高コストとなるため、最近では、銀ペースト等の導電性ペーストをスクリーン印刷した後、焼成する方法、あるいは150  $\mu\text{m}$ 以下の線幅とするためには、感光性導電ペーストを塗布し、パター

ンマスクを通して露光した後、現像し、次いで焼成する方法が行われている。

【0005】このようにしてバス電極4a、4bが形成されるPDPの前面基板においては、近年、画面のコントラストを向上させるために、バス電極を形成する際に、表示側となる下層（透明電極3a、3bと接触する層）側に黒色ペーストの黒層を印刷し、その上に導電性の銀ペーストの白層を印刷して、白黒二層構造の電極を形成することが行われている。この場合、黒色ペーストとしては、銅―鉄系、銅―クロム系等の耐熱性黒色顔料を配合した樹脂組成物が用いられている。

【0006】しかしながら、銅―鉄系、銅―クロム系等の耐熱性黒色顔料を配合した樹脂組成物を用いて上記二層構造のバス電極における黒層（下層）を形成すると、焼成の際に赤っぽく変色し、画面のコントラスト向上のための十分な黒さを得ることができない。また、銅―鉄系、銅―クロム系等の耐熱性黒色顔料を配合した樹脂組成物は、光重合性モノマー及び光重合開始剤と共に配合して光硬化性組成物に構成した場合、光重合性モノマーの重合が開始してゲル化してしまう。そのため、ペーストとしての保存安定性が悪く低温で保管する必要がある、またゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪く量産性に対応できないという問題があった。さらに、黒色度を上げるために耐熱性黒色顔料の配合量を増大すれば、光の透過を妨げ、十分な光硬化性が得られないという問題が発生する。しかも、焼成後の基材との密着性が悪化するといった問題が発生する。そしてさらに、焼成後の密着性と黒さのバランスを図りながら耐熱性黒色顔料を配合しても、依然として、ペーストの長期保存安定性が得られないという問題が残る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、このような従来技術が抱える課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、光硬化性組成物がペースト状態において長期の保存安定性に優れると共に、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性、を損なうことなく、焼成後において十分な密着性と黒さを同時に満足し得る、光硬化性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、このような光硬化性組成物から高精細の電極回路、特に前面基板に形成される白黒二層構造のバス電極において十分な密着性と黒さを同時に満足し得る黒層（下層）電極回路を形成したPDPを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の光硬化性組成物の基本的な第一の態様は、  
(A) 無機バインダーで被覆された黒色無機微粒子、  
(B) 有機バインダー、(C) 光重合性モノマー、及び  
(D) 光重合開始剤を含有することを特徴としており、また第二の態様は、上記各成分に加えて、(E) 導電性

粉末および/または(F) シリカ粉末を含有することを特徴としている。ここで、無機バインダーで被覆された黒色無機微粒子(A)としては、黒色無機微粒子と無機バインダーとの溶融物を粉砕したものであることが好ましく、この無機バインダーで被覆した黒色無機微粒子(A)における黒色無機微粒子/無機バインダーの配合比率は、黒色無機微粒子100質量部に対して無機バインダー30~400質量部であることが好ましい。また、前記黒色無機微粒子は、ルテニウム酸化物、ルテニウム化合物、銅―クロム系黒色複合酸化物、銅―鉄系黒色複合酸化物及びコバルト系酸化物のいずれか少なくとも1種類であることが好ましく、前記黒色無機微粒子の平均粒径は0.1 $\mu$ mより小さいことが好ましい。このような本発明の光硬化性組成物は、ペースト状態であってもよく、また予めフィルム状に製膜したドライフィルムの形態であってもよい。さらに本発明によれば、このような光硬化性組成物の焼成物から前面基板の電極回路が形成されてなるPDPが提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】発明者は、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、比表面積が大きく、触媒活性が高い黒色無機微粒子をガラスなどの無機バインダーにて被覆することにより、黒色無機微粒子の活性が抑制されてペーストのゲル化や流動性の低下を防止し、塗布作業性を劣化させることなくペーストの長期保存安定性が図れることを見出した。また、焼成時には、ガラスなどの無機バインダーが黒色無機微粒子を被覆した状態で溶融するため、十分な密着性と黒さを同時に満足し得る黒色皮膜が形成し得ることを見出した。さらに、黒色無機微粒子(A)の平均粒径が0.1 $\mu$ mより小さい場合には、形成塗膜が緻密なものとなり、薄膜でも十分な黒さと密着性を呈することができ、特に黒色無機微粒子として導電性粒子を用いた場合には、緻密であるが故に、薄膜化しても導電性に優れることを見出した。このような構成によれば、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性を損なうことなく、焼成後において十分な黒さ及び密着性を同時に満足し得る焼成皮膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】従って、本発明の光硬化性組成物は、前記したように保存安定性に優れ、かつ、薄い膜厚で十分なコントラストが得られることから、PDPの量産性、低コスト化にとって極めて有用なものである。しかも、本発明の光硬化性組成物をPDP前面基板に形成される白黒二層構造のバス電極における黒層（下層）の材料として用いれば、バス電極は、黒層がITOやネサなどの透明電極と白層の間に挟持されたサンドイッチ構造を有するため、導電性の低い黒色無機微粒子を用いる場合でも黒層を緻密化、薄膜化することで透明電極と白層との層間導通を確保でき、画面側から見たときの黒さも同時に

充分満足させることができるようになる。

【0011】このような本発明の光硬化性組成物は、無機バインダーで被覆された黒色無機微粒子（A）を含む点に最大の特徴がある。これにより、黒色無機微粒子がガラス皮膜に被覆されているため、活性が抑制されペーストの保存安定性に優れるからである。この無機バインダーで被覆した黒色無機微粒子（A）は、黒色無機微粒子と無機バインダーとの熔融物を粉碎したもの、具体的には黒色無機微粒子とガラス粉などの無機バインダーとの混合物を400℃～1200℃で熔融し、その熔融物を冷却したのち粉碎したものであることが好ましい。このような被覆処理を行う場合、無機バインダーと黒色無機微粒子の組み合わせによっては、得られる粉碎粉の黒色度が低下し、光特性に有利に作用する場合がある。しかも、低下した黒色度は、白黒二層構造の電極において以外にも焼結後には回復し、十分に満足し得る黒色皮膜が形成できることがわかった。かかる効果は、特に低融点ガラスと四三酸化コバルトの組み合わせにおいて顕著であり、その熔融物は青色系に変色した。このような黒色無機微粒子と無機バインダーとの熔融物の粉碎粉を用いる理由は、黒色無機微粒子が無機バインダーに被覆されているため、黒色無機微粒子の活性が抑制されペーストの保存安定性が向上するからである。これに対し、黒色無機微粒子をそのまま用いる従来の方法では、後述する実施例から明らかなように、黒色無機微粒子の触媒活性が高くペーストの保存安定性に悪影響を及ぼし、長期間の保存安定性が得られない。特に、平均粒径が0.1μmより小さな黒色無機微粒子を用いる場合には、黒色無機微粒子の活性がより高く、その影響は顕著である。この粉碎粉の配合量は、有機バインダー（B）100質量部当たり0.1～300質量部であることが好ましい。この理由は、前記粉碎粉の配合量が0.1質量部よりも少ないと、焼成後に十分な導電性や黒さが得られず、一方、上記範囲を超える配合量では、光の透過性が劣化する他に、コスト高となり好ましくないからである。この粉碎粉の粒径は、解像度の点から平均粒径で20μm以下、好ましくは5μm以下に粉碎して用いることが好ましい。

【0012】この無機バインダーで被覆した黒色無機微粒子（A）における黒色無機微粒子／無機バインダーの配合比率は、黒色無機微粒子100質量部に対して無機バインダー30～400質量部であることが好ましい。この理由は、無機バインダーの配合量が30質量部よりも少ないと、黒色無機微粒子が無機バインダーによって充分被覆されず、ペーストの保存安定性が得られず、一方、400質量部を超える配合量では、ペースト焼成時に十分な導電性や黒さが得られないからである。

【0013】また本発明では、平均粒径が0.1μmより小さな、より好ましくは0.01～0.1μmの黒色無機微粒子を無機バインダーと混合して熔融してなる溶

融物の粉碎粉を用いることが好ましい。平均粒径が0.1μmより小さい黒色無機微粒子を用いる理由は、無機バインダーで被覆された黒色無機微粒子は、焼成時に無機皮膜が熔融して黒色無機微粒子が露出し、黒色無機微粒子本来の粒径の影響を大きく受けるためである。つまり、その黒色無機微粒子の平均粒径が0.1μmより小さいと、少量の添加でも、密着性等を損なうことなく緻密な焼成皮膜を形成でき、充分な層間導電性と黒さを同時に満足し得る黒層（下層）電極用の組成物を提供することができるからである。これに対し、平均粒径が0.1μm以上の黒色無機微粒子を用いると、焼成皮膜の緻密性が悪くなり、後述する実施例からも明らかなように、形成される黒層（下層）電極膜の密着性の低下や黒色度の劣化、さらには抵抗値も大きくなり易い。しかも、黒色度を上げるために黒色無機微粒子の配合量を増大すれば、光の透過を防げ、充分な光硬化性が得られないという問題が発生する。従って、平均粒径が0.1μmより小さい黒色無機微粒子を用いることが好ましい。

【0014】このような黒色無機微粒子としては、例えばルテニウム酸化物やルテニウム化合物、銅－クロム系黒色複合酸化物、銅－鉄系黒色複合酸化物、コバルト系酸化物等が好適に用いられる。特に、コバルト系酸化物は、ペーストの安定性、コスト面に極めて優れることから最適である。

【0015】具体的には、上記ルテニウム酸化物としては、RuO<sub>2</sub>が好ましい。ルテニウム化合物としては、Ru<sup>4+</sup>、Ir<sup>4+</sup>又はそれらの混合物（M<sup>2</sup>）の多成分化合物である下記一般式で表わされるバイクロロ酸化物の一種であるルテニウム多酸化物が挙げられる：

$(M_x B i_{2-x})(M^1, M^2_{2-y}) O_{7-z}$   
式中、Mはイットリウム、タリウム、インジウム、カドミウム、鉛、銅及び希土類金属よりなる群から選ばれ、M<sup>1</sup>は白金、チタン、クロム、ロジウム及びアンチモンよりなる群から選ばれ、M<sup>2</sup>はルテニウム、イリジウム又はその混合物であり、xは0～2であるが、1価の銅に対してはxは≤1であり、yは0～0.5であるが、M<sup>1</sup>がロジウムであるか、又は白金、チタン、クロム、ロジウム及びアンチモンのうちから複数選ばれる場合にはyは0～1であり、そしてzは0～1であるが、Mが2価の鉛又はカドミウムの場合にはこれは少なくとも約x/2に等しい値である。これらルテニウム系バイクロロ酸化物は、米国特許第3583931号明細書に詳細に記載されている。上記のようなルテニウム酸化物及びルテニウム化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0016】上記銅－クロム系黒色複合酸化物としては、CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがあり、上記銅－鉄系黒色複合酸化物としては、CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがある。また、上記

コバルト系酸化物としては、酸化コバルトや四三酸化コバルトなどがある。

【0017】このような黒色無機微粒子の形状は、球状、フレーク状、デンドライト状など種々のものを用いることができるが、光特性、分散性を考慮すると、球状のものをを用いることが好ましい。

【0018】このような黒色無機微粒子を被覆する無機バインダーとしては、低融点セラミックなどが挙げられるが、ガラス転移点 ( $T_g$ )  $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 、ガラス軟化点 ( $T_s$ )  $400 \sim 600^\circ\text{C}$  の低融点ガラス粉末が好ましい。この理由は、本発明の組成物では、燃焼性の良好な有機バインダーを用い、無機バインダーが溶解する前に脱有機バインダーが完了するように組成されている。しかし、ガラス粉末の軟化点が  $400^\circ\text{C}$  より低いと、脱バインダーが完了する前にガラスの溶解が生じて有機バインダーを包み込み易くなり、残存する有機バインダーが分解することによって組成物中にプリスターが生じ易くなるので好ましくない。このように無機バインダーとして低融点ガラス粉末を用いた黒色導電性微粒子／低融点ガラスからなる溶解物の粉砕粉によれば、露光・現像後の皮膜は  $600^\circ\text{C}$  以下で容易に焼成が可能となり、特にPDPの電極形成に有用である。

【0019】かかる低融点ガラス粉末としては、酸化鉛、酸化ビスマス、又は酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末が好適に使用できる。酸化鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の質量%で、 $PbO$  が  $4.8 \sim 8.2\%$ 、 $B_2O_3$  が  $0.5 \sim 2.2\%$ 、 $SiO_2$  が  $3 \sim 3.2\%$ 、 $Al_2O_3$  が  $0 \sim 1.2\%$ 、 $BaO$  が  $0 \sim 1.0\%$ 、 $ZnO$  が  $0 \sim 1.5\%$ 、 $TiO_2$  が  $0 \sim 2.5\%$ 、 $Bi_2O_3$  が  $0 \sim 2.5\%$  の組成を有し、軟化点が  $420 \sim 590^\circ\text{C}$  である非結晶性フリットが挙げられる。

【0020】酸化ビスマスを主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の質量%で、 $Bi_2O_3$  が  $3.5 \sim 8.8\%$ 、 $B_2O_3$  が  $5 \sim 3.0\%$ 、 $SiO_2$  が  $0 \sim 2.0\%$ 、 $Al_2O_3$  が  $0 \sim 5\%$ 、 $BaO$  が  $1 \sim 2.5\%$ 、 $ZnO$  が  $1 \sim 2.0\%$  の組成を有し、軟化点が  $420 \sim 590^\circ\text{C}$  である非結晶性フリットが挙げられる。

【0021】酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の質量%で、 $ZnO$  が  $2.5 \sim 6.0\%$ 、 $K_2O$  が  $2 \sim 1.5\%$ 、 $B_2O_3$  が  $2.5 \sim 4.5\%$ 、 $SiO_2$  が  $1 \sim 7\%$ 、 $Al_2O_3$  が  $0 \sim 1.0\%$ 、 $BaO$  が  $0 \sim 2.0\%$ 、 $MgO$  が  $0 \sim 1.0\%$  の組成を有し、軟化点が  $420 \sim 590^\circ\text{C}$  である非結晶性フリットが挙げられる。

【0022】前記有機バインダー (B) としては、カルボキシル基を有する樹脂、具体的にはそれ自体がエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性樹脂及びエチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のいずれも使用可能である。好適に使用できる樹脂 (オリゴマー及びポリマーのいずれでもよ

い) としては、以下のようなものが挙げられる。

(1) (a) 不飽和カルボン酸と (b) 不飽和二重結合を有する化合物を共重合させることによって得られるカルボキシル基含有樹脂

(2) (a) 不飽和カルボン酸と (b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体にエチレン性不飽和基をペンダントとして付加させることによって得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(3) (c) エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と (b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(a) 不飽和カルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に (d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(4) (e) 不飽和二重結合を有する酸無水物と (b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(f) 水酸基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(5) (e) 不飽和二重結合を有する酸無水物と (b) 不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(f) 水酸基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(6) (g) エポキシ化合物と (h) 不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に (d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(7) (b) 不飽和二重結合を有する化合物とグリシジル (メタ) アクリレート の共重合体のエポキシ基に、

(i) 1分子中に1つのカルボキシル基を有し、エチレン性不飽和結合を持たない有機酸を反応させ、生成した2級の水酸基に (d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(8) (j) 水酸基含有ポリマーに (d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(9) (j) 水酸基含有ポリマーに (d) 多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂に、

(c) エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物をさらに反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

【0023】前記したようなカルボキシル基含有感光性樹脂及びカルボキシル基含有樹脂は、単独で又は混合して用いてもよいが、いずれの場合でもこれらは合計で組成物全量の  $10 \sim 80$  質量% の割合で配合することが好ましい。これらの樹脂の配合量が上記範囲よりも少な過ぎる場合、形成する皮膜中の上記樹脂の分布が不均一になり易く、充分な光硬化性及び光硬化深度が得られ難く、選択的露光、現像によるパターンニングが困難となる。一方、上記範囲よりも多過ぎると、焼成時のパターンのよれや線幅収縮を生じ易くなるので好ましくない。

【0024】また、上記カルボキシル基含有感光性樹脂及びカルボキシル基含有樹脂としては、それぞれ重量平均分子量  $1,000 \sim 100,000$ 、好ましくは  $5,$

000~50, 000、及び酸価20~150mg KOH/g、好ましくは40~120mg KOH/gを有し、かつ、カルボキシル基含有感光性樹脂の場合、その二重結合当量が350~2,000、好ましくは400~1,500のものを好適に用いることができる。上記樹脂の分子量が1,000より低い場合、現像時の導電性皮膜の密着性に悪影響を与え、一方、100,000よりも高い場合、現像不良を生じ易いので好ましくない。また、酸価が20mg KOH/gより低い場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不充分で現像不良を生じ易く、一方、150mg KOH/gより高い場合、現像時に導電性皮膜の密着性の劣化や光硬化部（露光部）の溶解が生じるので好ましくない。さらに、カルボキシル基含有感光性樹脂の場合、感光性樹脂の二重結合当量が350よりも小さいと、焼成時に残渣が残り易くなり、一方、2,000よりも大きいと、現像時の作業余裕度が狭く、また光硬化時に高露光量を必要とするので好ましくない。

【0025】本発明において光重合性モノマー（C）は、組成物の光硬化性の促進及び現像性を向上させるために用いる。光重合性モノマー（C）としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタクリレート類；フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、こはく酸、トリメリッド酸、テレフタル酸等の多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノー、ジー、トリー又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられるが、特定のものに限定されるものではなく、またこれらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの光重合性モノマーの中でも、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。

【0026】このような光重合性モノマー（C）の配合量は、前記有機バインダー（カルボキシル基含有感光性樹脂及び／又はカルボキシル基含有樹脂）（B）100重量部当り20~100重量部が適当である。光重合性モノマー（C）の配合量が上記範囲よりも少ない場合、組成物の充分な光硬化性が得られ難くなり、一方、上記範囲を超えて多量になると、皮膜の深部に比べて表面部の光硬化が早くなるため硬化むらを生じ易くなる。

【0027】前記光重合開始剤（D）の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロpan-1等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-ベンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィネイト等のフォスフィンオキシド類；各種パーオキシド類などが挙げられ、これら公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの光重合開始剤（D）の配合割合は、前記有機バインダー（カルボキシル基含有感光性樹脂及び／又はカルボキシル基含有樹脂）（B）100重量部当り1~30重量部が適当であり、好ましくは、5~20重量部である。

【0028】また、上記のような光重合開始剤（D）は、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、可視領域でラジカル重合を開始するチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア784等のチタノセン系光重合開始剤、ロイコ染料等を硬化助剤として組み合わせ用いることができる。

【0029】さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、熱重合触媒を前記光重合開始剤（D）と併用して用いることができる。この熱重合触媒は、数分から1時間程度にわたって高温におけるエージングにより未硬化の光重合性モノマーを反応させるものであり、具体的には、過酸化ベンゾイル等の過酸化



物、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物等があり、好ましくは、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジバレンニトリル、1'-アゾビス-1-シクロヘキサニカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレイト、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド、2-メチル-2, 2'-アゾビスプロパンニトリル、2, 4-ジメチル-2, 2', 2'-アゾビスペンタンニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2, 2', 2'-アゾビス(2-メチルブタナミドオキシム)ジヒドロクロライド等が挙げられ、より好ましいものとしては環境にやさしいノンシアン、ノンハロゲンタイプの1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)が挙げられる。

【0030】本発明の組成物は、導電性と黒さを損わない範囲内で必要に応じ、低融点ガラス粉末などの無機バインダー、導電性粉末(E)、シリカ粉末(F)等を配合することができる。

【0031】導電性粉末(E)としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性粉末であれば幅広く用いることができ、銀(Ag)、金(Au)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、錫(Sn)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)などの単体とその合金の他、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、ITO(Indium Tin Oxide)などを用いることができる。これらは単独で又は2種類以上の混合粉として用いることができる。

【0032】この導電性粉末(E)の形状は、球状、フレーク状、デンドライト状など種々のものを用いることができるが、光特性、分散性を考慮すると球状のものを用いることが好ましい。また、平均粒径としては、解像度の点から $20 \mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。また、導電性粉末の酸化防止、組成物内での分散性向上、現像性の安定化のため、特にAg、Ni、Alについては脂肪酸による処理を行うことが好ましい。脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

【0033】前記導電性粉末(E)の配合量は、前記有機バインダー(B)100重量部当り100重量部以下となる割合が適当である。100重量部を超えて多量に配合すると、光の透過を損ない、組成物の十分な光硬化性が得られ難くなる。また、黒色を呈さない導電性粉末を添加した場合には、十分な黒さを満足し得る黒層電極用の導電性組成物を得ることができなくなるからである。

【0034】シリカ粉末(F)としては、特に合成アモルファスシリカ微粉末が望ましく、その具体例としては、日本アエロジル(株)製のAEROSIL(登録商標)50、130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK84、日本シリカ工業(株)製のNipsil(登録商標)AQ、AQ-S、VN3、LP、L300、N-300A、ER-R、ER、RS-150、ES、NS、NS-T、NS-P、NS-KR、NS-K、NA、KQ、KM、DS等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、一次粒子径が $5 \sim 50 \text{ nm}$ 、比表面積が $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましい。

【0035】上記のようなシラノール基を有する合成アモルファスシリカ微粉末を、前記したようなカルボキシル基を有する樹脂と黒色無機微粒子を組み合わせて含有する光硬化性組成物に添加すると、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対して安定した密着性を示すと共に、バス電極作製の焼成工程において、基板と黒層との間及び黒層と白層との間の剥離やカールの発生を抑制できる。このような作用を奏する理由は未だ十分に解明されてはいないが、焼成前においては、合成アモルファスシリカ表面のシラノール基の水素原子と基板として用いられるガラス基板や樹脂のカルボキシル基の酸素原子との水素結合や、シラノール基の電気的に陰性の酸素原子と導電性粉末の電気的に陽性の金属との間のクーロン力により、基板との密着性に優れた緻密な塗膜が形成され、焼成後においては、合成アモルファスシリカ微粒子がガラス基板と導電性粒子との間の隙間及び導電性粒子間の隙間に入り込んでそれらの接着強度を増大させているものと推測される。

【0036】本発明においては、塗布工程におけるペーストの粘度調整、ならびに乾燥による造膜と接触露光を可能とさせるために、希釈剤として有機溶剤を配合することができる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール



類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0037】なお、光硬化性組成物に多量の黒色無機微粒子と低融点ガラス粉末を配合した場合、得られる組成物は保存安定性が悪く、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪くなる傾向がある。そのため、組成物の保存安定性向上を目的に、黒色無機微粒子やガラスの成分である金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは塩形成などの効果のある化合物を、安定剤として添加することが知られている。しかしながら、黒色無機微粒子やガラスの成分である金属あるいは酸化物粉末に有効な安定剤は、それぞれ異なった成分であったため、その2成分からなるペーストを安定化させることは非常に困難であった。この点、本発明の光硬化性組成物では、低融点ガラスなどの無機バインダーで被覆した黒色無機微粒子を用いているので、ガラス成分などの無機バインダーに効果のある安定剤のみを考慮すればよくペーストの保存安定化が容易になった。この安定剤としては、無機酸、有機酸、リン化合物（無機リン酸、有機リン酸）などの酸が挙げられる。このような安定剤は、前記のガラス粉末や導電性粉末100重量部当り0.1～10重量部の割合で添加することが好ましい。

【0038】また、光硬化性組成物に光重合性モノマーを配合した場合、得られる組成物の保存安定性が悪く、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪くなる傾向がある。従って、本発明の組成物では、組成物の保存安定性向上のために必要に応じて、光重合性モノマーの熱重合禁止剤を添加することができる。この熱重合禁止剤としては、フェノチアジン、2-エチルアントラキノン、ヒドロキノン、N-フェニルナフチルアミン、クロラニール、ピロガロール、ベンゾキノリン、エーブチルカテコールなどが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。このような安定剤は、前記の有機バインダー（B）100質量部当り0.01～1質量部の割合で添加することができる。

【0039】本発明の光硬化性組成物は、さらに必要に応じて、シリコン系、アクリル系等の消泡・レベリング剤、皮膜の密着性向上のためのシランカップリング剤、等の他の添加剤を配合することもできる。さらにまた、必要に応じて、導電性金属粉の酸化を防止するための公知慣用の酸化防止剤や、保存時の熱的安定性を向上させるための熱重合禁止剤、焼成時における基板との結合成分としての金属酸化物、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物などの微粒子を添加することもできる。

【0040】本発明の光硬化性組成物は、予めフィルム状に成膜されている場合には基板上にラミネートすればよいが、ペースト状組成物の場合、スクリーン印刷法、バーコーター、ブレードコーターなど適宜の塗布方法で

基板、例えばPDPの前面基板となるガラス基板に塗布し、次いで指触乾燥性を得るために熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉等で例えば約60～120℃で5～40分程度乾燥させて有機溶剤を蒸発させ、タックフリーの塗膜を得る。その後、選択的露光、現像、焼成を行って所定のパターンの電極回路を形成する。

【0041】露光工程としては、所定の露光パターンを有するネガマスクを用いた接触露光及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは接触露光が好ましい。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。露光量としては50～1000mJ/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0042】現像工程としてはスプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムなどの金属アルカリ水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン水溶液、特に約1.5重量%以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられるが、組成物中のカルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基がケン化され、未硬化部（未露光部）が除去されればよく、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

【0043】焼成工程においては、現像後の基板を空气中又は窒素雰囲気下で約400～600℃の加熱処理を行い、所望の導体パターンを形成する。なお、この時の昇温速度は、15℃/分以下に設定することが好ましい。

【0044】さて、バス電極の形成においては、まず、図2（A）に示すように、予めスパッタリング、イオンプレーティング、化学蒸着、電着等の従来公知の適宜の手段によりITO、SnO<sub>2</sub>等により透明電極3が形成された前面ガラス基板1に、前記したような黒色無機微粒子を含む光硬化性組成物を塗布し、乾燥してタックフリーの黒層（下層）20を形成する。次に、図2（B）に示すように、前記組成物中の黒色無機微粒子がAg、Au、Al、Pt、Pd等の前記した導電性粉末で置き換えられている以外は前記光硬化性組成物と同様な組成物を塗布し、乾燥してタックフリーの白色系導電層（上層）21を形成する。その後、図2（C）に示すように、これに所定の露光パターンを有するフォトマスク22を重ね合わせ、露光する。次いで、アルカリ水溶液により現像して非露光部分を除去し、図2（D）に示すような所定の電極パターンを形成する。そしてさらに、焼成することにより、図2（E）に示すように、透明電極3の上に黒層（下層）電極20aと白層（上層）電極21aとからなるバス電極4が形成される。なお、黒色系の光硬化性組成物と白色系の光硬化性組成物が予めフィ

ルム状に成膜されたドライフィルムの場合、前面ガラス基板上に熱圧着して順次ラミネートした後、露光、現像及び焼成の各工程を行えばよい。また、前面ガラス基板上に前記した光硬化性組成物を塗布し、乾燥、露光、現像、焼成の各工程を行って黒層（下黒）電極を形成した後、白色系の光硬化性組成物を塗布し、乾燥、露光、現像、焼成の各工程を行って白層（上層）電極を形成する方法を採用することもできる。

#### 【0045】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、「部」及び「%」とあるのは、特に断りがない限り全て質量基準である。

【0046】（合成例1）温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレートとメタクリル酸を0.76:0.24のモル比で仕込み、溶媒としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃で2～6時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を冷却し、重合禁止剤としてメチルヒドロキノン、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロミドを用い、グリシジルメタクリレートを、95～105℃で16時間の条件で、上記樹脂のカルボキシル基1モルに対し0.12モルの割合の付加モル比で付加反応させ、冷却後取り出し、有機バインダーAを調製した。この有機バインダーAの樹脂は、重量平均分子量が約10,000、酸価が59mg KOH/g、二重結合当量が950であった。なお、得られた共重合樹脂の重量平均分子量の測定は、（株）島津製作所製ボン

白層電極（上層）用導電性ペースト；

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
銀粉	450.0部
低融点ガラス粉末	22.0部
リン酸エステル	1.0部

#### 【0051】

黒層電極（下層）用ペースト；

（組成物例1）

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
リン酸エステル	1.0部
(A)成分例1（ガラス被覆の四三酸化コバルト粉）	30.0部

#### 【0052】

PLC-6ADと昭和電工（株）製カラムShodex（登録商標）KF-804、KF-803、KF-802を三本つないだ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0047】（（A）成分例1）白金（Pt）るつぼに、平均粒径0.1μmの四三酸化コバルトを100部、平均粒径10μm、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）400℃、ガラス軟化点（T<sub>s</sub>）500℃の低融点ガラス粉末を200部仕込み、焼成炉にて900℃で熔融した。次いで、得られた熔融物を冷却したのち粉砕機にて平均粒径10μmに粉砕し、前記ガラスで被覆された四三酸化コバルト粉末を調製した。

【0048】（（A）成分例2）白金（Pt）るつぼに、平均粒径0.1μmの酸化ルテニウムを100部、平均粒径10μm、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）400℃、ガラス軟化点（T<sub>s</sub>）500℃の低融点ガラス粉末を200部仕込み、焼成炉にて900℃で熔融した。次いで、得られた熔融物を冷却したのち粉砕機にて平均粒径10μmに粉砕し、前記ガラスで被覆された酸化ルテニウム粉末を調製した。

【0049】このようにして調製した有機バインダーA、（A）成分例1及び（A）成分例2を用い、以下に示す組成比にて配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉してペースト化を行った。なお、本実施例において、低融点ガラス粉末としては、PbO 60%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%、SiO<sub>2</sub> 15%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%を粉砕し、熱膨張係数 $\alpha_{300}=7.0 \times 10^{-7}$  /℃、ガラス転移点445℃、平均粒径1.6μmとしたものを使用した。

#### 【0050】

(組成物例2)

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-	
2-モルフォリノプロパン-1-オン	7.0部
2,4-ジエチルチオキサントン	1.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
リン酸エステル	1.0部
(A)成分例2(ガラス被覆の酸化ルテニウム粉)	30.0部

【0053】

(比較組成物例1)

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-	
2-モルフォリノプロパン-1-オン	7.0部
2,4-ジエチルチオキサントン	1.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
低融点ガラス(平均粒径10 $\mu$ m、ガラス転移点(T <sub>g</sub> )	
400℃、ガラス軟化点(T <sub>s</sub> )500℃)	20.0部
四三酸化コバルト(平均粒径0.1 $\mu$ m)	10.0部
リン酸エステル	1.0部

【0054】

(比較組成物例2)

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
低融点ガラス(平均粒径10 $\mu$ m、ガラス転移点(T <sub>g</sub> )	
400℃、ガラス軟化点(T <sub>s</sub> )500℃)	20.0部
酸化ルテニウム(平均粒径0.1 $\mu$ m)	10.0部
リン酸エステル	1.0部

【0055】このようにして得られた組成物例1、2及び比較組成物例1、2の各ペーストについて、密着性、比抵抗値、層間導通、焼成後色調、L値、ペースト安定性を評価した。その評価方法は以下のとおりである。

(ペースト安定性) 組成物例1、2及び比較組成物例1、2の各ペーストを300gづつ密閉容器に入れ40℃で1ヶ月間放置したのち状態の確認を行った。

(密着性) ガラス基板上に形成した白黒二層の被膜を、ライン/スペース=50/100 $\mu$ mとなるネガフィルムを用いてパターン露光し、次いで、液温が30℃の1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にて現像を行い、水洗し、その後、焼成してパターン焼成基板を作成してセロテープ

(登録商標)ピーリングを行い、パターンの剥離がないかどうかで評価した。

(抵抗値) ガラス基板上に、評価用ペーストを300メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面に塗布し、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で20分間乾燥して指触乾燥性の良好な被膜を形成した。次に、この

被膜上に、白色系導電性ペースト(白層電極用)を200メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面に塗布し、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で20分間乾燥して指触乾燥性の良好な白黒二層の被膜を形成した。その後、光源をメタルハライドランプとし、パターン寸法100 $\mu$ m×1.0cmのネガマスクをもちいて、組成物上の積算光量が500mJ/cm<sup>2</sup>となるように全面露光した後、液温30℃の0.5wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を用いて現像を行い、水洗した。最後に空気雰囲気下にて5℃/分で昇温し、550℃で30分間焼成して基板を作製した。こうして得られた焼成被膜について抵抗値を測定した。

(層間導通) ITO膜付きガラス基板上に上記と同様の方法により100 $\mu$ m×3cmのパターン形成を行った。これにより得られた焼成皮膜の白層(上層)とITOにテスターをあて導通の確認を行った。

(焼成後色調) ITO膜付きガラス基板上に上記と同様の方法により3cm×1.0cmのパターン形成を行っ

た。これにより得られた焼成皮膜をガラス側から目視により観察し、色調の確認を行った。

(L\*値) 上記焼成後色調を確認した試験片を用いて色彩色差計(ミノルタカメラ(株)製、CR-221)を用いてL\*a\*b\*表色系の値をJIS-Z-8729に

従って測定し、明度を表す指数であるL\*値を黒色度の指標として評価した。このL\*値が小さいほど黒色度に優れる。

【0056】これらの評価結果を表1に示す。

	組成物例1	組成物例2	比較組成物例1	比較組成物例2
密着性	○	○	○	○
抵抗値(Ω)	8.8	8.6	8.9	8.6
層間導通	○	○	○	○
焼成後色調	黒	黒	黒	黒
L*値	9.8	10.1	9.9	10.2
ペースト安定性	変化無し	変化無し	ゲル化	ゲル化

(表1) 表1に示す結果から明らかなように、本発明の組成物に係るペーストは、比較組成物のペーストに比べて、密着性、抵抗値、層間導通、焼成後色調、L値が変わらず、ペースト安定性が優れていることがわかる。

【0057】なお、上記評価用ペーストについて、現像後のライン形状、焼成後のライン形状を評価したが、いずれも問題はなかった。これらの評価方法は、ガラス基板上に形成した二層被膜を、ライン/スペース=50/100μmとなるネガフィルムを用いてパターン露光し、次いで、液温が30℃の1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にて現像を行い、水洗し、その後、焼成してパターン焼成基板を作成して評価すること以外は、上記抵抗値の評価方法と同様である。その評価基準は、現像後のライン形状については、現像まで終了したパターンを顕微鏡観察し、ラインに不規則なばらつきがなく、よれ等がないかどうかで評価し、焼成後のライン形状については、焼成まで終了したパターンを顕微鏡観察し、ラインに不規則なばらつきがなく、よれ等がないかどうかで評価した。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように本発明の光硬化性組成物によれば、ペーストの長期保存安定性に優れ、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優

れた密着性、解像性、焼成性、黒さを有する白黒二層構造のPDPバス電極における黒層(下層)を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

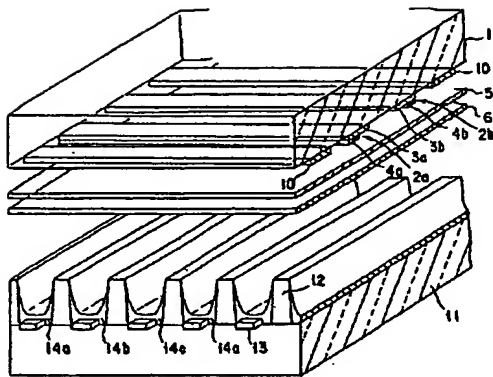
【図1】面放電方式のAC型PDPの部分分解斜視図である。

【図2】本発明の光硬化性組成物を用いてPDPのバス電極を形成する工程例の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 前面ガラス基板
- 2 a, 2 b 表示電極
- 3, 3 a, 3 b 透明電極
- 4, 4 a, 4 b バス電極
- 5 透明誘電体層
- 6 保護層
- 11 背面ガラス基板
- 12 リブ
- 13 アドレス電極
- 14 a, 14 b, 14 c 蛍光体膜
- 20 黒層(下層)
- 21 白色系導電層(上層)
- 20 a 黒層(下黒)電極
- 21 a 白層(上層)電極

【図1】



【図2】

図 2 A

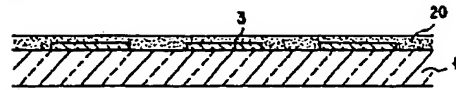


図 2 B

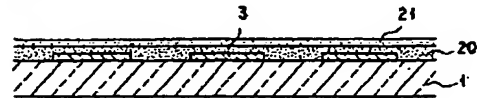


図 2 C

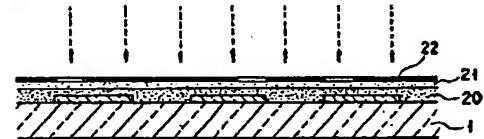


図 2 D

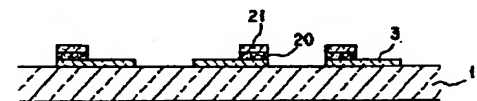


図 2 E

